

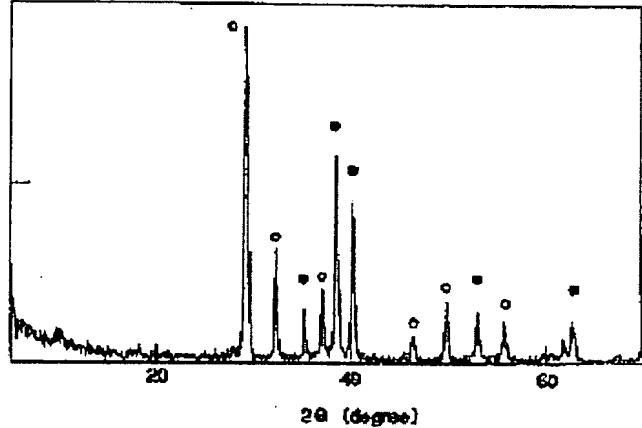
POROUS LAMINATED METAL OXIDE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP9157063
Publication date: 1997-06-17
Inventor: KONO TAKASHI; KIMURA TAKAYUKI; HASHIMOTO KAZUO
Applicant: UBE INDUSTRIES
Classification:
- **international:** B01J19/00; C01B13/32; C04B38/04; B01J19/00; C01B13/32; C04B38/04;
(IPC1-7): C04B38/04; B01J19/00; C01B13/32
- **europen:**
Application number: JP19950348914 19951211
Priority number(s): JP19950348914 19951211

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9157063

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily produce a porous laminated metal oxide having micro-pores. **SOLUTION:** In a laminated metal oxide obtid. by forming a metal oxide on a substrate, the metal oxide is formed as a porous body having pores of 0.1-30 μ m and the objective porous laminated metal oxide is obtid. This metal oxide is produced by forming a gel film of a metal oxide on a substrate and forming a porous body of the metal oxide by a hydrothermal reaction.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(3)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-157063

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl.⁶
 C 0 4 B 38/04
 B 0 1 J 19/00
 C 0 1 B 13/32

識別記号 庁内整理番号
 F I
 C 0 4 B 38/04
 B 0 1 J 19/00
 C 0 1 B 13/32

技術表示箇所
 B
 K

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-348914

(22)出願日 平成7年(1995)12月11日

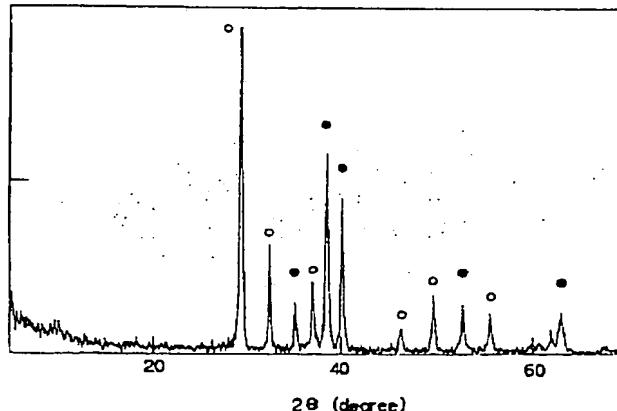
(71)出願人 000000206
 宇部興産株式会社
 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
 (72)発明者 河野 孝史
 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
 興産株式会社宇部研究所内
 (72)発明者 木村 隆幸
 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
 興産株式会社宇部研究所内
 (72)発明者 橋本 和生
 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
 興産株式会社宇部研究所内

(54)【発明の名称】 多孔質複合金属酸化物およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 微細な空孔を有する多孔質複合金属酸化物を提供するものである。また、多孔質複合金属酸化物の簡便な製造方法を提供するものである。

【解決手段】 金属酸化物が支持体上に形成された複合金属酸化物において、該金属酸化物が0.1~30μmの空孔を有する多孔質体である多孔質複合金属酸化物である。また、金属酸化物のゲル膜を支持体上に形成させた後、水熱反応により、支持体上に金属酸化物の多孔質体を形成する多孔質複合金属酸化物の製造方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物が支持体上に形成された複合金属酸化物において、該金属酸化物が0.1～30μmの空孔を有する多孔質体であることを特徴とする多孔質複合金属酸化物。

【請求項2】 金属酸化物のゲル膜を支持体上に形成させた後、水熱反応により、支持体上に金属酸化物の多孔質体を形成することを特徴とする多孔質複合金属酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸着材、触媒の担体、電子部品の基板、高周波磁器コンデンサやストリップラインフィルタ等の誘電材料、圧電アクチュエータ等の圧電材料等に使用することができる多孔質複合金属酸化物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、多孔質セラミックスは以下の様な方法により製造されている。

【0003】まず、無機粉末に有機バインダを加えてこれらを十分に混合し、無機粉末と有機バインダとを均一に混合した後、さらに粒径50～60μm程度の小さな有機樹脂球を多数加えて混合し、有機樹脂球を均一に分散させる。ついで、この有機樹脂球を分散させた混合物を所定の形状に成形し、この成形物を300～400℃程度の温度で焼成する。この焼成によって成形物中の有機樹脂球は有機バインダと共に消失し、有機樹脂球が消失した後に多数の空孔が形成される。次にこの多数の空孔が形成された成形物を1000～1300℃程度の温度で焼成する。この焼成によって無機粉末は焼結し、成形物は多孔質ガラスセラミックスとなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方法によると、無機粉末および有機バインダを混合した後、さらに無機粉末とは比重がかなり相違する有機樹脂球を加えるため、均一に混合することは難しく、従ってこの有機樹脂球の混合に手間がかかっていた。

【0005】また、この方法は、空孔を形成させるために多量の有機樹脂球を必要とするので、この有機樹脂球の費用のために製造コストが高くなっていた。

【0006】さらに、この方法では有機樹脂球を用いていたため50μm以上の比較的大きな空孔を有しており、さらに微細な空孔を有する多孔質セラミックスを得ることはできなかった。

【0007】本発明の目的は、上記課題を解決した多孔質複合金属酸化物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属酸化物が支持体上に形成された複合金属酸化物において、該金属酸化物が0.0～30μmの空孔を有する多孔質体であ

ることを特徴とする多孔質複合金属酸化物に関する。

【0009】また本発明は、金属酸化物のゲル膜を支持体上に形成させた後、水熱反応により、支持体上に金属酸化物の多孔質体を形成することを特徴とする多孔質複合金属酸化物の製造方法に関する。

【0010】本発明における金属酸化物としては、支持体上にゲル膜を形成するようなものであれば特に限定されず、例えばTi、Bi、Zr、Pb等の少なくとも1種を好適に挙げることができる。ゲル膜は、Ti、B

i、Zr、Pb等の金属化合物の少なくとも1種を水またはアルコールの溶媒に溶解させた後、その溶液を支持体上に塗布または被着させた後、室温～200℃の温度範囲で乾燥させることにより得ることができる。前記金属化合物としては、溶媒として使用される水またはアルコールに難溶の化合物が好ましく、例えばTi、Bi、Zr、Pb等の水酸化物、塩化物等のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、酢酸塩等が使用される。また、チタンのアルコキサイドの如き有機金属化合物を使用することもできる。溶媒の粘度および溶媒中に溶解させる前記金属化合物の原料組成や原料濃度を変えることにより、任意組成、任意厚みを有するゲル膜を形成することができる。形成されるゲル膜は過度に厚いと室温での乾燥中に剥離しやすいので、0.1～100μm、好ましくは30～50μm程度のゲル膜が使用される。

【0011】支持体としては、支持体上に金属酸化物のゲル膜が形成できるようなものであれば良く、例えばガラス、耐熱ガラス、ポリイミド、酸化チタン、チタン金属、ステンレス等を好適に挙げることができる。また、支持体の形状としては、その表面にゲル膜が形成できる

30 ような形状であれば特に限定されず、板状、薄膜状、波板状、柱状、筒状、球状、粒状等を挙げができる。なお、支持体の一部を例えば感光性樹脂等で被覆することにより、ゲル膜を所望の個所に形成することもできる。ゲル膜を形成させた後、水熱反応を行うことにより0.1～30μmの空孔径を有する多孔質複合金属酸化物を得ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質複合金属酸化物の好適な製造法をチタン金属膜からなる支持体上に形成したPb-Zr-Oの多孔質体を例にして以下に説明する。

【0013】まず、チタン金属膜からなる支持体上に以下のような方法によりPb-Zr-Oのゲル膜を形成する。PbおよびZrの塩化物の水溶液を支持体に塗布した後、室温～200℃の温度で2時間程度乾燥させて約30μmのPbおよびZrからなるゲル膜を得る。ゲル膜の形成に際し、PbおよびZrなどの金属化合物の濃度を制御することにより、水熱後に得られる多孔質複合金属酸化物の空孔径を適宜変えることができる。ゲル膜中の金属酸化物成分を少なくすることにより、大きな空

孔径を有する多孔質複合金属酸化物が得られ、またゲル膜中の金属酸化物成分を多くすることにより、小さな空孔径を有する多孔質複合金属酸化物が得られる。

【0014】ついで、図1に示すような通常のオートクレーブ1により水熱反応を行う。水熱反応は、内容器4中に水熱反応液6を加え、その中に前記Pb-Zr-Oのゲル膜を形成した支持体5を設置して行う。図中、2は外容器であり、その外周にヒータ3が設けられ、水熱反応の温度は温度コントローラにより調節される。

【0015】水熱反応は、PbおよびZr化合物の水溶液または0.1～5NのKOH等のアルカリ溶液中、反応温度120～200℃、飽和水蒸気圧0.5～50kg/cm²の条件で0.5～20時間行う。この水熱反応により、支持体の表面上に空孔が0.1～30μmである厚さ1～100μmのPb-Zr-Oの多孔質体が形成される。このようにして得られた多孔質複合金属酸化物上に例えば銀ペースト法等の公知の方法を用いて電極膜を形成することにより、例えば圧電素子を作製することができる。水熱反応を一定に制御することにより、均一な空孔径を有する多孔質複合金属酸化物を得ることができる。また、水熱反応温度や反応時間を調節することにより、所望の厚みを有する多孔質複合金属酸化物を得ることができる。

【0016】本発明で得られる多孔質複合金属酸化物は均一で微細な空孔を有しているため、吸着材、触媒の担体等として優れており、また、誘電材料や圧電素子などの材料としても好適に使用することができる。得られる多孔質複合金属酸化物は通常非晶質であり、吸着材や触媒の担体等に使用するような場合にはそのまま使用することができる。また、結晶質のものを得たいような場合には、600℃程度で焼成すればよい。結晶質にすることにより、電気特性が向上するので誘電材料等に使用するような場合には焼成することが望ましい。

【0017】

【実施例】

実施例1

チタン金属板を支持体とし、以下の方法によりPbOゲル膜を形成した。まず、ナフテン酸鉛溶液0.05molをエタノール10ml中に溶解させ、その溶液中にチタン金属板を浸漬した後、乾燥させて30μmのゲル膜を形成した。図1に示したオートクレーブの内容器4の中にPbOゲル膜を表面に形成したチタン金属板5を設置し、1.0NのKOH水溶液6を加えた。これを温度150℃、飽和水蒸気圧4.0kg/cm²で1時間水熱反応させた。その結果、チタン金属板5上に厚さ10μmのPbO膜を得た。得られた膜の表面SEM写真図を図2に示す。図から得られたPbO膜は平均空孔0.5μmの微細な多孔質膜であった。図3に得られたPbO膜を600℃で1時間焼成したときのX線回折図(図中、黒いマル印はTiであり、白いマル印はPbに基づく

ピーカーである。)を示す。図3より得られた多孔質金属酸化物膜がPbO膜であることが確認された。

【0018】実施例2

図1に示したオートクレーブの内容器4の中にTiOゲル膜を表面に形成したステンレス板5を設置し、0.5NのKOH水溶液6を加えた。これを温度180℃、飽和水蒸気圧8.0kg/cm²で2時間水熱反応させた。その結果、ステンレス板5上に厚さ10μmのTiO膜を得た。得られた膜の表面SEM写真図を図4に示す。図から得られたTiO膜は平均空孔0.7μmの微細な多孔質膜であった。図5に得られたTiO膜を600℃で1時間焼成したときのX線回折図を示す。図5より得られた膜はTiO膜であることが確認された。

【0019】実施例3

図1に示したオートクレーブの内容器4の中にPb-Zr-TiOゲル膜を表面に形成した耐熱ガラス板5を設置し、蒸留水6を加えた。これを温度120℃、飽和水蒸気圧1.5kg/cm²で10時間水熱反応させた。その結果、耐熱ガラス板5上に厚さ10μmのPb-Zr-TiO膜を得た。得られた膜の表面SEM写真図を図6に示す。図から得られたTiO膜は平均空孔0.5～1.0μmの微細な多孔質膜であった。図7に得られたPb-Zr-TiO膜を600℃で1時間焼成したときのX線回折図を示す。図7より得られた膜はPb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃膜であることが確認された。

【0020】

【発明の効果】本発明によると、微細な空孔を有する複合金属酸化物を提供することができる。また、本発明によると、簡便な水熱反応により比較的低温の反応条件下で均一空孔を有する金属酸化物膜を支持体上に直接形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用されるオートクレーブを示す縦断面図である。

【図2】本発明で得られた多孔質金属酸化物膜の粒子構造を示す図面に代えるSEM写真図である。

【図3】本発明で得られた多孔質金属酸化物膜のX線回折図である。

【図4】本発明で得られた多孔質金属酸化物膜の粒子構造を示す図面に代えるSEM写真図である。

【図5】本発明で得られた多孔質金属酸化物膜のX線回折図である。

【図6】本発明で得られた多孔質金属酸化物膜の粒子構造を示す図面に代えるSEM写真図である。

【図7】本発明で得られた多孔質金属酸化物膜のX線回折図である。

【符号の説明】

- 1 オートクレーブ
- 2 外容器
- 3 ヒータ

(4)

特開平 9-157063

5

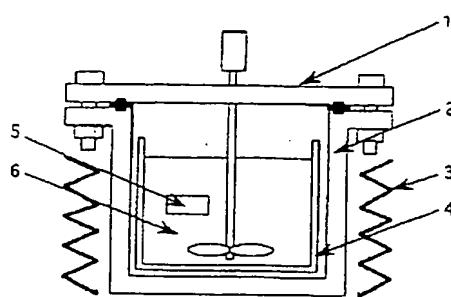
4 内容器
5 支持体

* 6 反応液

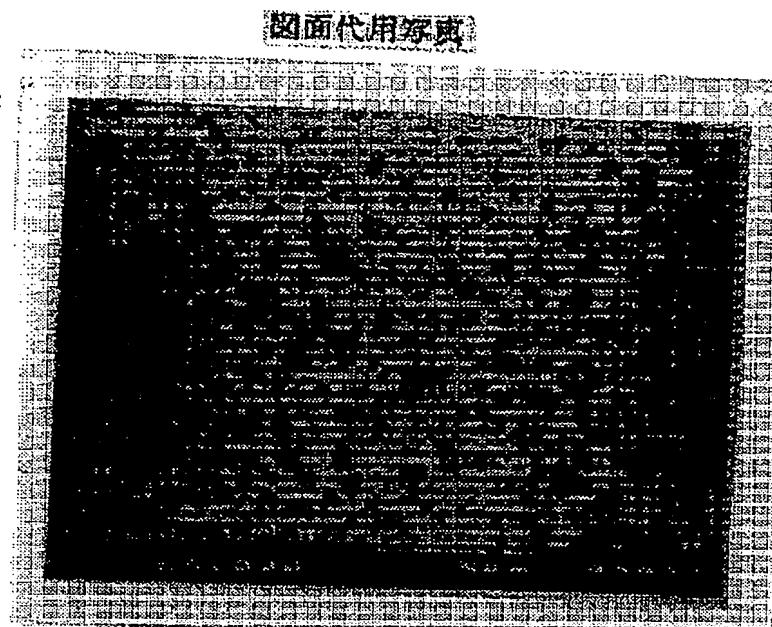
6

*

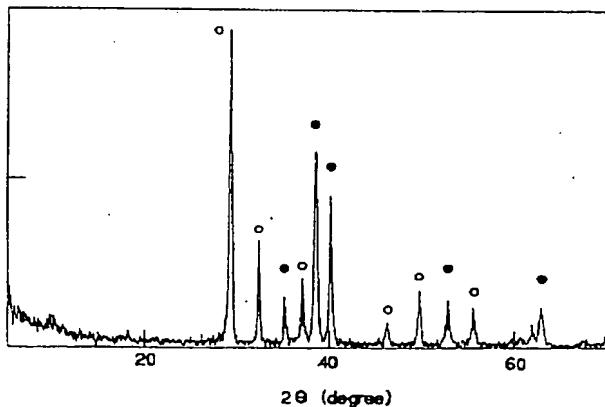
【図 1】



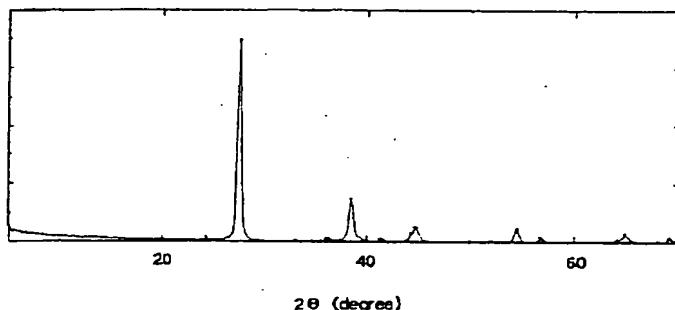
【図 2】



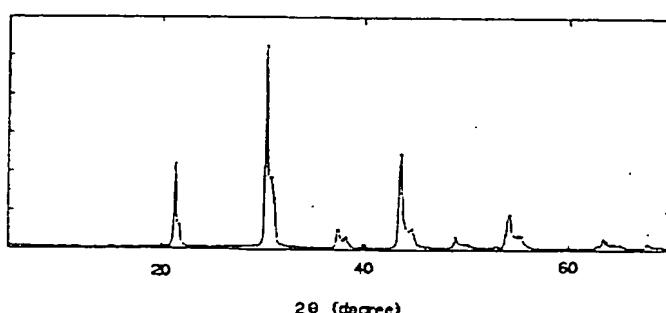
【図 3】



【図 5】



【図 7】



【図4】



【図6】

